170. Kurt Hess, Hans Albrecht Schulze und Boris Krajnc: Über höchstmethylierte Stärke und die Frage ihrer Spaltzucker (XI. Mitteil. über Stärke*)).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 12. September 1940.)

1. Einleitung.

In letzter Zeit sind verschiedentlich Versuche[1]) zur vollständigen Methylierung der natürlichen Kartoffelstärke durchgeführt und die Spaltzucker dieser Methylate genauer untersucht worden[2]). Die Bedeutung derartiger Versuche für die Konstitution der Stärke hängt einerseits vom Grade der Sicherheit ab, mit der angegeben werden kann, daß der höchste erreichbare Methoxylgehalt der Stärke tatsächlich dem konstitutionell möglichen Höchstbetrag entspricht, und andererseits von der Verteilung der methylierbaren OH-Gruppen auf die beiden Stärkekomponenten (Erythroamylose [Amylopektin] und Amyloamylose [Amylose]), wenn Methylierung und Spaltung an der natürlichen Stärke und nicht an den getrennten Komponenten vorgenommen wird. Für beide Voraussetzungen haben sich auf Grund weiterer Versuche Einschränkungen ergeben, die die Eindeutigkeit von Schlußfolgerungen aus Spaltzuckern höchstmethylierter Stärke namentlich in bezug auf den Nachweis von Glucosegruppen mit nur 2 freien OH-Gruppen (Kettenverzweigung) in Frage stellen.

Da bei der Endgruppenbestimmung an Stärke 2.2% endständige Glucosegruppen direkt erfaßbar sind, die sich unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste auf 4.4% entsprechend einer Kettenlänge von 26 C_6-Gruppen erhöhen, errechnet sich für permethylierte Stärke bei Annahme einer unverzweigten Kette ein Methoxylgehalt von 46.35% und für einen Kondensationsgrad von 20 C_6, den K. Freudenberg und Mitarbeiter annehmen, 46.59% OCH_3. Der höchste bei der Methylierung von Stärke erreichbare Methoxylgehalt wird übereinstimmend von K. Hess und K.-H. Lung[1]) sowie von K. Freudenberg und H. Boppel aber nur zu 45.6% gefunden. Der Mindergehalt an OCH_3 von 0.8% bzw. 1.04% kann entweder durch eine immer noch nicht erreichte Vollständigkeit der Methylierung oder durch Annahme von Kettenverzweigungen erklärt werden, indem sich der maximal erreichbare Methoxylgehalt je nach Anzahl der Verzweigungen erniedrigt, z. B. auf 45.59%, wenn auf jede endständige Glucosegruppe eine Dimethylglucosegruppe in der Methylstärke vorliegt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Methoxylbestimmung, die bekanntlich bei methoxylreichen Kohlenhydraten leicht um 1 bis 2% zu tiefe Werte liefert[3]), den Methoxylgehalt in der Methylstärke richtig wiedergibt[4]).

Im folgenden wird über weitere Versuche berichtet, auf Grund deren wir zu der Auffassung kommen, daß der maximal erreichbare Methoxylgehalt

---

*) X. Mitteil.: K. Hess u. B. Krajnc, B. **73**, 976 [1940].

[1]) K. Hess u. K.-H. Lung, B. **70**, 1262 [1937]; K. Freudenberg u. H. Boppel, B. **71**, 2505 [1938].

[2]) K. Hess u. K.-H. Lung, B. **71**, 815 [1938], insbesondere S. 820, letzter Absatz usw.; K. Freudenberg u. H. Boppel, B. **73**, 609 [1940].

[3]) Vergl. dazu F. Neumann, B. **70**, 734 [1937]; dort auch weitere Literaturangaben.

[4]) Der ermittelte OCH_3-Gehalt der Methylstärke ist dementsprechend eher zu niedrig als zu hoch angegeben.

der Stärke sehr wahrscheinlich nicht als der der Konstitution entsprechende Höchstwert angesehen werden kann, indem bei den Methylierungsreaktionen, die zur Erzielung möglichst hoher Methylgehalte herangezogen werden (Einwirkung von Natrium-NH_3 und Jodmethyl sowie von Ag_2O und Jodmethyl), Rückreaktionen eintreten, die es nicht empfehlenswert erscheinen lassen, auf den experimentell erzielbaren Methoxyl-Höchstgehalt einen Nachweis für die Anwesenheit von Kettenverzweigungen zu gründen.

Die inzwischen von K. Hess und B. Krajnc[5]) an den getrennten Stärkekomponenten durchgeführten Endgruppenbestimmungen, nach denen Amyloamylose ~0.48%, Erythroamylose ~4.97% endständige Glucosegruppen besitzen, beweisen, daß die beiden Komponenten in bezug auf ihre Verteilung der methylierbaren OH-Gruppen nicht gleichwertig sind, so daß sich weitergehende Folgerungen aus den Spaltzuckern methylierter Totalstärke für die Konstitution der Stärke zunächst ohnehin verbieten.

2. Beobachtungen bei der Höchstmethylierung von Stärke.

Versuche mit Na-NH_3, Jodmethyl: Die Untersuchung ging von der Zielsetzung aus, den bisher erreichten Methoxylgehalt von 45.6% auf den bei einem Endgruppengehalt von 4.4% bei Abwesenheit von Kettenverzweigungen zu erwartenden Gehalt von 46.35%, gegebenenfalls durch oftmalige Wiederholung der Methylierung, zu steigern. Dabei verwendeten wir wiederum die Vormethylate, die in einem Arbeitsgang aus Kartoffelstärke durch Dimethylsulfat und Natronlauge bei Abwesenheit von Luftsauerstoff bei 55° mit einem OCH_3-Gehalt von 40 bis 41% leicht erhalten werden können[6]). Bei der Hochmethylierung durch Einwirkung von Jodmethyl auf das mit Na-NH_3 in Anisollösung nach Hess und Lung[7]) behandelte Vormethylat gelangt man verhältnismäßig leicht unter den angegebenen Bedingungen — im allgemeinen bei einmaliger Behandlung (Tafel 1) — zu Präparaten mit etwa 44.5% OCH_3.

Tafel 1. Bedingungen für die Hochmethylierung von vormethylierter Stärke (40/41 % OCH_3) bei einmaliger Behandlung mit Na—NH_3, JCH_3.

Vers.-Nr.	Vormethylat			Anisol	Na	fl. NH_3	JCH_3	Nachmethylat	
	g	% OCH_3	% Asche	ccm	g	ccm	g	% Asche	% OCH_3*)
1	5	40.8	2.5847	80	0.5	80	50	0.99	**45.02**
2	5	40.8	2.5847	80	0.5	80	50	1.05	**44.07**
3	5	40.8	2.5847	80	0.7	80	50	2.63	**44.27**
4	10	40.8	2.5847	150	1.0	100	90	0.69_6	**44.75**
5	8	41.3_1	0.944	80	0.8	130	80	0.49_6	**44.41**

*) Bezogen auf trockne aschefreie Substanz.

Bei Versuchen zur Vervollständigung der Methylaufnahme durch öftere Wiederholung der Reaktion treten Unregelmäßigkeiten auf, die nach anfäng-

[5]) B. **73**, 976 [1940]; vergl. hierzu auch M. Samec, Kolloid-Beih. **51**, 429 [1940].

[6]) B. **70**, 1260 [1937]; B. **71**, 824 [1938].

[7]) B. **70**, 1259 [1937]. Die Befürchtung von K. Freudenberg u. H. Boppel (B. **71**, 2505 [1938]), daß bei dieser Reaktion Anisol in einem die Stärkemethylierung irgendwie störendem Maße durch Natrium angegriffen wird, ist unbegründet.

licher weiterer Steigerung des OCH_3-Gehaltes entweder zu einem Stillstand (Versuchsgruppen I und II in Tafel 2) oder sogar zu einem erheblichen Rückgang[8]) des Methylgehaltes führen können (Versuchsgruppe III in Tafel 2). Diese Unregelmäßigkeit dürfte auf eine rückläufige Reaktion entsprechend dem Schema

$$R.ONa \underset{Na}{\overset{JCH_3}{\rightleftarrows}} R.OCH_3$$

zurückzuführen sein. Es wurde festgestellt, daß die Rückreaktion durch Herabsetzen der verwendeten Menge Natrium nach Maßgabe des erreichten Methylierungsgrades eingeschränkt werden kann (Tafel 3). Ein Rückgang des Methoxylgehaltes bei wiederholten Reaktionen tritt besonders leicht bei Präparaten auf, deren OCH_3-Gehalt um 45% liegt. Höhere OCH_3-Gehalte sind dann nur noch bei Anwendung sehr kleiner Mengen Natrium zu erzielen. Die praktisch erreichbare Höchstgrenze der Methylaufnahme liegt bei dem früher angegebenen Wert von ~45.5%. Jedenfalls ist es bisher nicht möglich, reproduzierbare Bedingungen anzugeben, durch die dieser Methoxylgehalt mit Sicherheit überschritten werden kann[9]).

Tafel 2. Methoxylgehalt in Abhängigkeit von der Zahl der Nachmethylierungen ($Na\text{-}NH_3$, JCH_3).

Versuchsgruppe I

Nr. der Nachmethylierung	g Sbst.	g Na	% OCH_3
0	—	—	40.80
1	5	0.5	43.47
2	4.57	1.0	**44.66**
3	3.59	0.5	**44.44**

Versuchsgruppe II

Nr. der Nachmethylierung	g Sbst.	g Na	% OCH_3
0	—	—	41.05
1	9	0.9	41.31
2	8	0.8	**44.41**
3	5.2	0.5	**44.44**

Versuchsgruppe III

Nr. der Nachmethylierung	g Sbst.	g Na	% OCH_3
0	—	—	40.80
1	5	0.7	44.27
2	7.48	0.5	**43.14**
3	6.40	0.6	**45.07**
4	8.75	0.7	**43.54**
5	6.92	0.3	44.10
6	5.91	0.45	44.19
7	4.95	0.3	44.77
8	3.71	0.2	44.51
9	2.94	0.2	44.70
10	2.40	0.15	**45.46**

Tafel 3. Methylgehalt in Abhängigkeit von der verwendeten Menge Na/g Sbst. bei der Nachmethylierung mit $Na\text{-}NH_3$, JCH_3.

Nr. der Nachmethylierung	g Sbst.	g Na	% OCH_3
0	—	—	43.81
1	6.7	0.4	44.26
2	5	0.5	44.36
3	3.8	0.5	42.90
4	3.0	0.2	44.30

[8]) Vergl. dazu auch schon B. **71**, 824, Anm. 28 [1938].

[9]) Nur hin und wieder wurden ohne ersichtliche Ursache etwas höhere Werte beobachtet.

Versuche mit Ag_2O-Jodmethyl: In Tafel 4 sind Beispiele für die Ergebnisse der Hochmethylierung mit Jodmethyl bei Gegenwart von Silberoxyd wiedergegeben. Auch hier wird eine Rückreaktion beobachtet (Versuchsgruppen II und III). Wir haben eindeutig feststellen können, daß die Rückreaktion von der Beschaffenheit des verwendeten Silberoxyds abhängt. Die günstigsten Ergebnisse werden mit Ag_2O erzielt, das in grobflockiger Form gefällt wurde und nach dem Dekantieren und Auswaschen sandigkörnige Beschaffenheit zeigt, was bei Fällung durch langsames Eintragen der Natronlauge unter starkem Rühren in die Silberlösung bei genau berechnetem Mengenverhältnis erreicht wird. Wenn die Reaktion mit derartig bereitetem Ag_2O auch am günstigsten erfolgt, so treten dabei hin und wieder doch auch Mißerfolge auf. Bei der Durchführung zahlreicher Versuche ist uns aufgefallen, daß auch mit derartig hergestelltem Ag_2O eine Abnahme des Methoxylgehaltes immer dann beobachtet wird, wenn die Lösung des Präparates mit Ag_2O und Jodmethyl selbst ohne Wärmezufuhr reagiert, was z. B. bei Nachmethylierung Nr. 4 der Versuchsgruppe II und Nachmethylierung 1 und 3 der Versuchsgruppe III der Fall war. Findet eine Eigenreaktion zwischen Silberoxyd und Jodmethyl in erkennbarem Maße nicht statt, dann erfolgt mit ziemlicher Sicherheit eine mit der Zahl der Methylierungen

Tafel 4. Methylierungsversuche an vormethylierter Stärke mit JCH_3 bei Gegenwart von Ag_2O.

Versuchsgruppe I

Nr. der Nachmethylierung	% OCH_3 Versuch a	% OCH_3 Versuch b
0	40.8	40.8
1	42.15	42.50
2	**45.01**	**45.60**

Versuchsgruppe II

Nr. der Nachmethylierung	% OCH_3 Versuch a	% OCH_3 Versuch b	Versuch c
0	40.75	40.8	39.26
1	41.08*)	41.90*)	40.60*)
2	42.75		
3	43.50		
4	37.82+)*)		
5	**45.44**		

Versuchsgruppe III

Nr. der Nachmethylierung	% OCH_3 Versuch a	Versuch b	Versuch c	Versuch d
0	40.8	40.8	40.8	39.26
1	43.78	42.75*)	43.90	35.48+)*)
2	**45.28**		42.25+)*)	
3	41.14+)	42.71		
4	42.72	41.03		
5	39.35	40.16		
6	39.42	—		
7	38.57*)	—		
8	**45.45**			

+) Jeweils starke Reaktion zwischen Ag_2O und JCH_3 beobachtet.

*) Die so gekennzeichneten Präparate wurden jeweils in der angegebenen Weise zur weiteren Methylierung vereinigt.

fortschreitende Methylaufnahme bis zu Beträgen, die wiederum um etwa 45.5% liegen. Wir können nicht angeben, worauf dieses wechselnde Verhalten von unter gleichartigen Bedingungen hergestellten Ag_2O-Präparaten beruht (Reaktionsfähige Modifikation?).

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung beansprucht dieses Verhalten jedenfalls ebenso wie das bei den Methylierungsversuchen mit Jodmethyl nach der Behandlung mit Na-NH_3 besondere Beachtung, weil durch die beobachtete Methylabnahme nahegelegt ist, daß auch der höchsterreichbare Wert durch eine in gewissem Umfange stets miterfolgende rückläufige Reaktion beeinflußt ist, wobei zunächst dahingestellt bleiben mag, ob sich die Rückreaktion bevorzugt auf eine besondere OCH_3-Gruppe in den Glucosegruppen bezieht oder nicht[10]). Die Darstellung des Permethylates der Stärke erscheint auf den bisher eingeschlagenen Wegen nicht möglich.

3. Die hydrolytische Spaltung der hochmethylierten Stärke (45.55% OCH_3).

Nachdem auf Grund der vorangehend beschriebenen Versuche Stärkemethylate mit dem höchst erreichbaren OCH_3-Gehalt von 45.55% sehr wahrscheinlich noch nicht als Permethylate der Stärke angesehen werden dürfen, muß der Nachweis mindermethylierter Zucker in Spaltzuckergemischen dieser Methylate als Argument für die an sich gewiß nicht unwahrscheinliche[11]) Gegenwart von Kettenverzweigungen ausscheiden, da die entstandene Dimethylglucose auch unvollständig methylierten Glucosegruppen entstammen kann. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß infolge der ungleichmäßigen Verteilung der endständigen Glucosegruppen auf die beiden Stärkekomponenten und der dadurch gegebenen Möglichkeit ihrer verschiedenartigen Konstitution derartigen Spaltungen nur dann eine Bedeutung für weitergehende Entscheidungen zukommen kann, wenn sie an den getrennten Komponenten ausgeführt werden; die hydrolytische Spaltung eines Höchstmethylates der Totalstärke kann dementsprechend nur im Zusammenhang mit den vorangehend beschriebenen Versuchsergebnissen betrachtet werden.

Hess und Lung haben die Hydrolyse an Stärkemethylaten mit 41.50, 43.0, 44.50 sowie 45.20% OCH_3 durchgeführt und unabhängig vom Methylierungsgrad praktisch übereinstimmende Mengen Tetramethylglucose gefunden, wenn diese auf den Gehalt an Trimethylstärke (45.59% OCH_3) bezogen wurden, der sich unter der Annahme errechnete, daß der mindermethylierte Anteil im wesentlichen in Form von Dimethylglucosegruppen vorlag. Daneben wurde eine mit steigendem Methylierungsgrad abnehmende Menge Spaltzuckergemisch mit einem annähernd Dimethylglucose entsprechenden OCH_3-Gehalt gefunden[12]). Im Anschluß an diese Versuche[13]) wurde auch das Stärkemethylat mit dem bei Verwendung von Ag_2O-JCH_3 erhaltenen Höchstgehalt von 45.55% OCH_3 gespalten und neben Tetramethylglucose die Menge an mindermethylierten Zuckern so gut wie möglich zu schätzen versucht.

---

[10]) Dies soll an Methylzuckern bekannter Konstitution geprüft werden.

[11]) Vergl. hierzu die von H. H. Schlubach u. Mitarbeitern bei anderen Reservekohlenhydraten festgestellte Kettenverzweigung (A. **511**, 145 [1934]; A. **514**, 189 [1934]).

[12]) Die von Hess u. Lung, B. **71**, 821 [1938], für Dimethylglucose angegebenen Werte für den Gehalt an Dimethylglucose sind sehr wahrscheinlich zu niedrig.

[13]) Vergl. B. **71**, 822, Absatz 2 [1938].

Um den Fehler bei dem neuen Versuch möglichst klein zu halten, haben wir uns auf eine geringe Zahl von Aufteilungsoperationen beschränkt. Das Glucosidgemisch der Spaltzucker wurde vor der Endgruppenbestimmung nur durch eine 2-malige fraktionierte Destillation zerlegt und der Gehalt an den verschiedenen Methylzuckern durch den Methoxylgehalt ermittelt.

Tafel 5. Fraktionierte Destillation des glucosidifizierten Spaltungsgemisches aus Methylstärke von 45.55 % OCH_3.

Fraktions-Nr.	Badtemperatur	Druck in mm Hg	Ausbeute in g	% OCH_3 ber. 52.54 %*)
1	110°	2.10^{-4}	2.80	52.55
2	133°	2 bis 3.10^{-3}	1.70	51.40
Rückstand			0.60	38.51

*) Für 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid.

Tafel 6. Versuchsergebnisse bei der Endgruppenbestimmung von Totalstärke mit praktisch höchstem OCH_3-Gehalt (45.55 %, JCH_3—Ag_2O).

I		II	III				
Methylstärke		Methylglucoside der Spaltzucker in g	Pentamethylglucosehaltige Destillate aus II (in mg) nach Abtrennung der Ba-Phosphate und Kochen mit Benzol über Na				
g	% OCH_3		0. Dest.	8. Dest.	9. Dest.	10. Dest.	konst. Verlust
4.80	45.55	5.10	173.2	85.1	83.1	80.9	2.1

IV					V	
	Endgruppen in			Polymerisationsgrad, ber. aus EG	$[\eta]$	Scheinbarer Polymerisationsgrad aus $[\eta]$
mg	% OCH_3	mg	% Tetra			
0.1019	00.53	0.2038	3.99	29	0.116	155 $K_m = 0.5 \times 10^{-4}$

Aus 4.80 g der verwendeten Methylstärke ergaben sich nach Hydrolyse und Glucosidifizierung 5.10 g Methylglucosid-Gemisch, das im Sublimationsgefäß von Hess und Neumann gemäß Tafel 5 aufgeteilt wurde. Fraktion 1 bestand aus dem Gemisch von Trimethyl- und Tetramethyl-methylglucosid, aus dem gemäß Tafel 6 0.2038 g permethylierte Glucose wie üblich durch Phosphorylierung und Destillation über Natrium abgetrennt wurde. In praktischer Übereinstimmung mit den bei den mindermethylierten Stärkepräparaten erzielten früheren Ergebnissen entspricht dies 3.99% endständiger Glucosegruppen entsprechend einer mittleren Kettenlänge von 29 C_6 in der Stärke. Der Endgruppengehalt der Stärke erweist sich damit praktisch als unabhängig von der Methylierungsmethode.

Fraktion 2 (Tafel 5, 1.70 g) kann praktisch vollständig als Trimethylmethylglucosid angesehen werden. Der Destillationsrückstand war dunkelbraun verfärbt und wurde in Äther aufgenommen, wobei eine sehr kleine

Menge Verharzungsprodukt abgetrennt wurde. Der aufgehellte Sirup zeigte die in Tafel 5 angegebenen Eigenschaften und wurde in der Sublimationsapparatur weiter zerlegt:

Destillat: Badtemperatur 133—147°/1–2 × 10^{-4} mm 0.37 g mit 45.15 % OCH_3.
Rückstand: 0.13 g mit 28.75 % OCH_3.

Auf Grund des Methoxylgehaltes kann man in diesem Destillat in erster Näherung noch 0.1265 g Trimethyl-methylglucosid annehmen, der Rest (0.2435 g) besteht im wesentlichen aus Dimethyl-methylglucosid. In dem nicht destillierbaren Rückstand liegt auf Grund des Methoxylgehaltes Monomethyl-methylglucosid vor (ber. 32.29% OCH_3), dessen Menge sich zu etwa 0.1157 g schätzen läßt. In 5.10 g Methylglucosid des Spaltzuckergemisches sind also enthalten:

0.2038 g	Tetramethyl-methylglucosid	= 3.99%.
4.4227 g	Trimethyl-methylglucosid	= 86.7 %.
0.2435 g	Dimethyl-methylglucosid	= 4.77%.
0.1157 g	Monomethyl-methylglucosid	= 2.27%.

Es ist bemerkenswert, daß trotz des hohen, praktisch nicht mehr zu steigernden Methoxylgehaltes der Methylstärke neben Dimethylglucose offenbar auch noch Anteile von Monomethylglucosen in dem Spaltzuckergemisch vorhanden sind, was in Übereinstimmung mit der obigen Schlußfolgerung bestens dadurch erklärt werden kann, daß Stärkemethylate mit 45.55% OCH_3 noch nicht vollständig methyliert sind. Auch die entstandene Menge an Dimethylglucose dürfte wenigstens teilweise auf unvollständige Methylierung zurückzuführen sein. Auf Grund des Methoxylgehaltes der verwendeten Methylstärke und des geschätzten Verhältnisses von Dimethyl- und Monomethylglucosen (2.1) wären nur 3.04% Dimethylglucose zu erwarten, wenn deren Bildung ausschließlich auf die Unvollständigkeit der Methylierung zurückzuführen wäre. Demgegenüber erscheint der gefundene Gehalt an Dimethyl-methylglucosid von 4.77% im Spaltzuckergemisch zu hoch. Ein Teil[14]) der entstandenen Dimethylglucose könnte daher durchaus durch Kettenverzweigung bedingt sein. Wir würden uns in dieser Annahme in Übereinstimmung mit den unlängst mitgeteilten Folgerungen von K. Freudenberg und H. Boppel[15]) befinden, glauben aber, daß sichere Aussagen, namentlich in quantitativer Hinsicht, erst möglich werden, wenn die Spaltzucker getrennt an den beiden Stärkekomponenten untersucht worden sind und wenn hierfür vollständig methylierte Präparate zur Verfügung stehen.

Nachtrag zur Beschreibung der Versuche.

Für die Methylierungen mit Na-NH_3, JCH_3 in Anisollösung ist gegenüber der früheren Beschreibung [1]) und den in Tafel 1, 2 bzw. 3 angegebenen Mengenverhältnissen nur noch hinzuzufügen, daß die Reaktionsdauer bei der Um-

[14]) Als 3. Quelle für die Bildung der mindermethylierten Zucker kommt nach der wichtigen Feststellung von K. Freudenberg u. H. Boppel eine teilweise Entmethylierung bei der Spaltreaktion in Betracht. Hierdurch wird allerdings der Wert quantitativer Aussagen sehr eingeschränkt. Vielleicht läßt sich die entmethylierende Wirkung von HCl bei der Spaltung von Methylstärke durch Verwendung von HCl—CH_3OH bei Gegenwart von Chlormethyl einschränken (vergl. dazu auch F. Micheel u. H. Littmann, A. **115**, 127 [1928]).

[15]) K. Freudenberg u. H. Boppel, B. **73**, 609 [1940].

setzung mit Natrium zweckmäßig auf etwa 13 Stdn. und die Reaktionsdauer bei der Umsetzung mit Jodmethyl auf etwa 3 bis 4 Stdn. zu erhöhen ist und daß zur Vervollständigung der Ausbeute den durch Eindunsten erhaltenen konz. Waschwasserrückständen durch Extraktion mit Benzol noch Anteile der Methylstärke entzogen werden können (Ausbeute bis 95% des Vormethylates). Bei der wie früher angegebenen Entaschung des Vormethylates durch fraktionierte Fällung der Lösung in Benzol mit Petroläther erniedrigt sich der Aschengehalt der Präparate auf etwa 0.5% und weniger.

Bei der Methylierung mit Ag_2O, JCH_3 wird das wie oben angegebene gefällte Ag_2O durch Auswaschen mit reinem Aceton und absol. Äther entwässert und über P_2O_5 im Exsiccator unter Lichtausschluß getrocknet. Die Methylierungen werden zweckmäßig nur mit je 1 g Methylstärke durchgeführt.

Wie bereits früher angegeben wurde, sind die Präparate nach der nassen Vormethylierung (Dimethylsulfat-Natronlauge) in Anisol, Benzol und Methyljodid (ebenso wie in den anderen organischen Lösungsmitteln) hochviscos. Die hohe Viscosität sinkt nach der erstmaligen Behandlung mit Natrium-NH_3-Anisol sofort stark ab. Ebenso sind die durch nasse Vormethylierung erhaltenen Präparate nach der Behandlung mit Silberoxyd-Jodmethyl niederviscos geworden. Die Präparate der Naßmethylierung sind in Benzol und Jodmethyl schwer, nach Behandlung mit Na-NH_3 bzw. Ag_2O, JCH_3 in Jodmethyl und Benzol leicht löslich.

Der I.-G. Chemikerhilfe sei für die zeitweise Gewährung eines Stipendiums an Hrn. Dr. H. A. Schulze vielmals gedankt.

---

171. Kurt Hess und Erwin Steurer: Vergleich von Endgruppengehalt, Viscosität und osmotischem Druck bei Stärke und ihren Komponenten (XII. Mitteil. über Stärke*)).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 13. September 1940.)

Nachdem bei Kartoffelstärke die Endgruppengehalte sowohl für die Totalstärke[1]) als auch für die beiden Komponenten[2]) vorliegen und inzwischen ähnliche Bestimmungen von K. H. Meyer und Mitarbeitern[3]) an Maisstärke und ihren Komponenten durchgeführt worden sind, erscheint es zweckmäßig, die Ergebnisse im Zusammenhang mit den viscosimetrischen und osmometrischen Werten zu vergleichen und zu prüfen, wieweit sich auf Grund dieses Vergleiches bereits Schlußfolgerungen für die Konstitution der Stärke bzw. ihrer Komponenten ziehen lassen. In der Tafel sind die Werte für den Endgruppengehalt (EG), die Viscosität $[\eta]$ sowie für die osmometrisch ermittelten Teilchengewichte in Polymerisationsgraden (P_{osm}) für Kartoffel- und Maisstärke zusammengestellt.

*) XI. Mitteil.: K. Hess, H. A. Schulze u. B. Krajnc, B. **73**, 1069 [1940].

[1]) K. Hess u. K.-H. Lung, B. **71**, 815 [1938].

[2]) K. Hess u. B. Krajnc, B. **73**, 976 [1940]; vergl. dazu auch M. Samec, Kolloid-Beih. **51**, 429 [1940]; die in dem Bericht von M. Samec angegebenen Werte für den Endgruppengehalt der Amyloamylose von 0.25 bis 0.26 % enthalten noch nicht die unvermeidlichen Verluste, die Werte erhöhen sich gemäß der Veröffentlichung von K. Hess u. B. Krajnc auf 0.46 bis 0.50 %.

[3]) K. H. Meyer, M. Wertheim u. P. Bernfeld, Helv. chim. Acta **23**, 865 [1940]; K. H. Meyer, Naturwiss. **25**, 397 [1940].